

**METAL CHELATE COLORANT FOR INKJET RECORDING, AND AQUEOUS INKJET RECORDING LIQUID AND INKJET RECORDING METHOD USING THE SAME**

**Patent number:** JP2003213178  
**Publication date:** 2003-07-30  
**Inventor:** SANO HIDEO; MURATA YUKICHI  
**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP  
**Classification:**  
- international: **B41J2/01; B41M5/00; C09B45/34; C09D11/00; B41J2/01; B41M5/00; C09B45/00; C09D11/00; (IPC1-7): C09D11/00; B41J2/01; B41M5/00; C09B45/34**  
- european:  
**Application number:** JP20020017416 20020125  
**Priority number(s):** JP20020017416 20020125

**Report a data error here**

**Abstract of JP2003213178**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a metal chelate colorant for inkjet recording which, even when used for recording on plain paper, provides a high print quality, gives a record image with a distinct color tone, is high in a concentration and has light resistance, and is excellent in colorant solubility and long-time storage stability; and an aqueous inkjet recording liquid using the same.

**SOLUTION:** The colorant is a water-soluble azo metal chelate compound which is formed from a metal compound and an azo compound represented by formula (1) (wherein X<SP>1</SP> is an arbitrary substituent; (n) is an integer of 1-4; and Ar<SP>1</SP> is a specific naphthyl group having a chelating group and optionally other substituent groups). The aqueous inkjet recording liquid using the same is also provided.

**COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-213178

(P2003-213178A)

(43)公開日 平成15年7月30日(2003.7.30)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テマコード(参考)   |
|--------------------------|------|---------------|-------------|
| C 0 9 D 11/00            |      | C 0 9 D 11/00 | 2 C 0 5 6   |
| B 4 1 J 2/01             |      | B 4 1 M 5/00  | E 2 H 0 8 6 |
| B 4 1 M 5/00             |      | C 0 9 B 45/34 | 4 J 0 3 9   |
| C 0 9 B 45/34            |      | B 4 1 J 3/04  | 1 0 1 Y     |

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願2002-17416(P2002-17416)

(22)出願日 平成14年1月25日(2002.1.25)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 佐野 秀雄

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(72)発明者 村田 勇吉

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(74)代理人 100070600

弁理士 横倉 康男

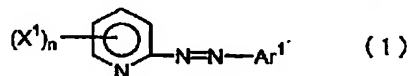
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用金属キレート色素、これを用いた水系インクジェット記録液及びインクジェット記録方法

## (57)【要約】

【課題】 普通紙に記録した場合にも印字品位が良好であり、記録画像の色調が鮮明で、濃度が高く、耐光性に優れ、色素の溶解性及び長期保存安定性が良好なインクジェット記録用色素及びこれを用いた水系インクジェット記録液を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表されるアゾ系化合物と金属化合物から形成される水溶性アゾ金属キレート化合物であるインクジェット記録用金属キレート色素及びこれを用いた水系インクジェット記録液。

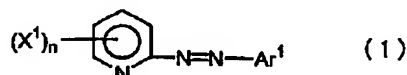


(式中、X<sup>1</sup>は任意の置換を、nは1～4の整数を示し、Ar<sup>1</sup>は他に置換基を有していてもよい、キレート化基を有する特定のナフチル基を示す。)

## 【特許請求の範囲】

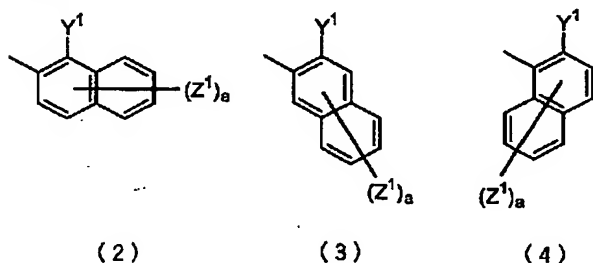
【請求項1】 遊離酸の形が下記一般式(1)で表されるアゾ系化合物と、金属化合物から形成される水溶性アゾ金属キレート化合物であるインクジェット記録用金属キレート色素。

## 【化1】



(一般式(1)は分子内に少くとも1個以上の親水性基を有するアゾ系化合物を表し、式中、X¹は互いに異なってもよい任意の置換基を表し、nは1~4の整数を表し、Ar¹は下記一般式(2)~(4)から選ばれるナフチル基を表す。)

## 【化2】



(式中、Y¹はキレート化基を表し、Z¹は互いに異なってもよい任意の置換基を表し、aは0~6の整数を表す。)

【請求項2】 一般式(1)において、X¹で表わされる置換基が、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアシルオキシ基、置換されていてもよいアルコシカルボニル基、置換されていてもよいアリールオシカルボニル基、置換されていてもよいカルバモイル基、置換されていてもよいスルファモイル基、置換されていてもよいアシル基、カルボキシル基、水酸基、シアノ基、置換されていてもよいアシルアミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、ホスホノ基、スルホ基、メルカプト基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアルキルスルホキシ基、置換されていてもよいアルキルスルホニル基及びチオシアナト基より成る群より選ばれる基である請求項1に記載のインクジェット記録用金属キレート色素。

【請求項3】 一般式(2)~(4)において、Y¹で表わされるキレート化基が、水酸基、カルボキシル基、置換されていてもよいアミノ基、スルホ基、ホスホノ基、カルバモイル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアルキルスルホニルアミノ基、または置換されていてもよいアリールスルホニルアミノ基である請求

項1または2に記載のインクジェット記録用金属キレート色素。

【請求項4】 一般式(2)~(4)において、Z¹は各々独立に、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアシルオキシ基、置換されていてもよいアルコシカルボニル基、置換されていてもよいアリールオシカルボニル基、カルボキシル基、置換されていてもよいカルバモイル基、水酸基、置換されていてもよいアミノ基、ウレイド基、置換されていてもよいアシルアミノ基、置換されていてもよいトリアジニルアミノ基、置換されていてもよいアルキルスルホニルアミノ基、置換されていてもよいアリールスルホニルアミノ基、ホスホノ基、スルホ基、及び置換されていてもよいスルファモイル基より成る群から選ばれる基である請求項1~3のいずれかに記載のインクジェット記録用金属キレート色素。

【請求項5】 水溶性アゾ金属キレート化合物の金属が、ニッケル、銅またはコバルトである請求項1~4のいずれかに記載のインクジェット記録用金属キレート色素。

【請求項6】 水性媒体と、請求項1~5のいずれかに記載の金属キレート色素を少なくとも1種含有することを特徴とする水系インクジェット記録液。

【請求項7】 請求項6に記載の水系インクジェット記録液を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット記録用色素及びこれを用いた水系インクジェット記録液に関するものである。詳しくは、特にインクジェット記録に適した水溶性アゾ金属キレート化合物からなる金属キレート色素及びこれを用いた水系インクジェット記録液、更にこの水系インクジェット記録液を用いるインクジェット記録方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】直接染料や酸性染料等の水溶性染料を含む記録液の液滴を、微小な吐出オリフィスから飛翔させて記録を行う、いわゆるインクジェット記録方法が実用化されている。この記録液に関しては、電子写真用紙のPPC(プレイン ペーパー コピア)用紙、ファンホールド紙(コンピューター等の連続用紙)等の一般事務用に汎用される記録紙に対する定着が速く、しかも印字物の印字品位が良好であること、即ち印字ににじみがなく輪郭がはっきりしていることが要求されると共に、記録液としての保存時の安定性も優れていることが必要であり、従って使用できる原料が著しく制限される。特に記録液用の染料に関しては、溶剤に対して十分な溶解性を有すると共に、記録液として長期間保存した場合にも

安定であり、また印字された画像の彩度及び濃度が高く、しかも耐水性、耐光性に優れていること等が要求されている。

【0003】インクジェット記録方法で、フルカラー画像を形成するには、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）の3原色、或いはこれにブラック（Bk）を加えた4色のインクを使用する。そして各々のインクを制御した量で吐出して、被記録材上でこれらのインクを混ざり合わせて所望のフルカラー画像を形成する。更に、フルカラー画像の形成に際しては、色の違いだけでなく、色の濃淡も表現する必要があるが、濃淡は、通常、色素濃度の異なる2種以上のインクを用いて形成する。

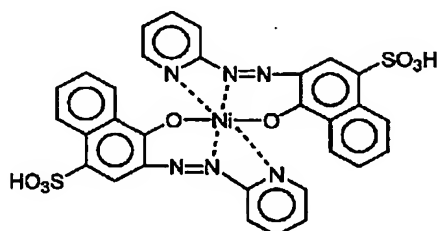
【0004】従来のインクジェット用色素の問題点の一つは、光照射により画像が退色する、即ち耐光性が乏しいことである。とりわけ、色素濃度の低いインクを用いる淡色部の耐光性が低いことが問題であり、耐光性の良好なインクジェット用色素が求められている。特にマゼンタ色素としては、直接染料（C. I. DR-227）や酸性染料（C. I. AR-249）が用いられてきた（「C. I.」は「カラーインデックス」を示し、「AR」は「アシッドレッド」を示し、「DR」は「ダイレクトレッド」を示す。）。しかし、直接染料は、色調が不鮮明であり、逆に色調の鮮明な酸性染料は耐光性が劣る傾向がある。

【0005】また、含金属アゾ系の色素は耐光性は良好であることが知られているが、一般に色調がくすみ、不鮮明であるという欠点がある。従って従来から、含金属アゾ系で色調の鮮明なインクジェット用色素を求めて、多くの研究がなされてきている。

【0006】例えば特開昭57-42775号公報には、4位にアゾ基のついた5-ヒドロキシピラゾール染料、又はその銅、ニッケル、コバルトの錯塩染料を使用することを特徴とする水系インクジェット記録液が開示されている。特開平10-259331号公報には、ベンゼンアゾ化合物とニッケル、コバルト、クロム又は銅から選ばれる金属から形成される水溶性金属錯体を含有することを特徴とする水系インクジェット記録液が開示されている。特開平11-140367号公報には例えば下記式で示されるような

【0007】

【化3】



【0008】多価金属イオンを配位する、4-ヒドロキ

シー3-(2'-ピリジルアゾ)-1-(スルホ置換)ナフタレンのマゼンタ染料リガンドとインクビヒクルを含むインク組成物が開示されている。即ち、該マゼンタ染料リガンドにおいては無置換のピリジンがアゾ基に結合している。しかし、これらの色素は、インクジェット記録用色素に要求される色調の鮮明性、耐光性、溶解性、保存安定性等の性質が必ずしも十分満足し得るものではない。

【0009】

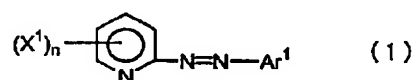
【発明が解決しようとする課題】本発明は、インクジェット記録用として、普通紙に記録した場合にも印字品位が良好であると共に、記録画像の色調が鮮明で濃度が高く、耐光性に優れており、また色素の溶解性及び長期間保存した場合の安定性が良好であるインクジェット記録用水溶性色素及びこれを用いた水系インクジェット記録液を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは特定のアゾ系化合物と金属化合物から形成されるアゾキレート化合物である水溶性色素を使用することにより上記の目的を達成した。即ち本発明の要旨は、遊離酸の形が下記一般式(1)で表されるアゾ系化合物と、金属化合物から形成される水溶性アゾ金属キレート化合物であるインクジェット記録用金属キレート色素、及びこの金属キレート色素と水性媒体とを含有する水系インクジェット記録液、に存する。

【0011】

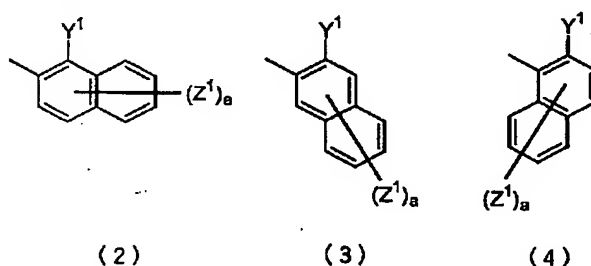
【化4】



【0012】(一般式(1))は分子内に少なくとも1個以上の親水性基を有するアゾ系化合物を表し、式中、X<sup>1</sup>は互いに異なってもよい任意の置換基を表し、nは1~4の整数を表し、Ar<sup>1</sup>は下記一般式(2)~(4)から選ばれるナフチル基を表す。)

【0013】

【化5】



【0014】(式中、Y<sup>1</sup>はキレート基を表し、Z<sup>1</sup>は互いに異なってもよい任意の置換基を表し、aは0~6の整数を表す。)

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の金属キレート色素は、前記一般式(1)で表されるアゾ系化合物と、金属化合物から形成される水溶性のアゾ金属キレート化合物である。X<sup>1</sup>で表される置換基は互いに異なっているもよい任意の置換基を表し、電子供与性あるいは電子吸引性の置換基を示すことができるが、中でも電子吸引性基が特にアゾ基の隣る位置にあると、立体的にアゾ基をブロックし、安定性を高められる点で望ましい。X<sup>1</sup>は各々独立に置換されていてもよいアルキル基(例えばメチル基、エチル基等の炭素数1~6のアルキル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基等)、置換されていてもよいアリール基(好ましくは炭素数6~10のアリール基、例えばフェニル基、ナフチル基等)、置換されていてもよいアラールキル基(好ましくは炭素数7~10アラールキル基、例えばベンジル基等)、置換されていてもよいアリル基(好ましくは炭素数2~8のアリル基、例えばビニル基等)、置換されていてもよいアルコキシ基(好ましくは炭素数1~6のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基等)、置換されていてもよいアリールオキシ基(例えばフェノキシ基等)、置換されていてもよいアシルオキシ基(好ましくは炭素数2~7のアルカノイルオキシ基、例えばアセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~7のアルコキシカルボニル基、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)、置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、置換されていてもよいカルバモイル基、置換されていてもよいスルファモイル基、置換されていてもよいアシル基(好ましくは炭素数2~10のアシル基、例えばアセチル基等)、カルボキシル基、水酸基、シアノ基、置換されていてもよいアシルアミノ基(好ましくは炭素数2~7のアルカノイルアミノ基、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、ニトロ基、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)、ホスホノ基、スルホ基、メルカプト基、置換されていてもよいアルキルチオ基(好ましくは炭素数1~6のアルキルチオ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等)、置換されていてもよいアルキルスルホキシ基(好ましくは炭素数1~6のアルキルスルホキシ基、例えばメチルスルホキシ基、エチルスルホキシ基等)、置換されていてもよいアルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~6のアルキルスルホニル基、例えばメチルスルホニル基、エチルスルホニル基等)、またはチオシアナト基から選ばれるのが好ましい。

【0016】これらの中でも、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいカルバモイル基、置換されていてもよいスルフ

ァモイル基、カルボキシル基、水酸基、シアノ基、置換されていてもよいアシルアミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が色調の鮮明性、耐光性、溶解性のバランスを取る上で好ましい。

【0017】また、一般式(1)におけるAr<sup>1</sup>は、前記一般式(2)~(4)で表されるナフチル基であり、Y<sup>1</sup>はキレート化基を表す。Y<sup>1</sup>は、好ましくは水酸基、カルボキシル基、置換されていてもよいアミノ基(例えばアミノ基、メチルアミノ基、ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ基等)、スルホ基、ホスホノ基、カルバモイル基、置換されていてもよいアルコキシ基(例えばメトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基等)、置換されていてもよいアルキルチオ基(例えばメチルチオ基、2-ヒドロキシエチルチオ基等)、置換されていてもよいアルキルスルホニルアミノ基(例えばメチルスルホニルアミノ基等)、または置換されていてもよいアリールスルホニルアミノ基(例えばベンゼンスルホニルアミノ基等)である。Y<sup>1</sup>が水酸基である場合が特に好ましい。

【0018】前記一般式(2)~(4)におけるZ<sup>1</sup>は各々独立に、置換されていてもよいアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基等)、置換されていてもよいアリールオキシ基(例えばフェノキシ基等)、置換されていてもよいアシルオキシ基(例えばアセチルオキシ基等の炭素数2~7のアルカノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2~7のアルコキシカルボニル基等)、置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、カルボキシル基、置換されていてもよいカルバモイル基(例えばカルバモイル基、置換されていてもよいカルボキシアニリド基(例えば3-スルホカルボキシアニリド基等)、水酸基、置換されていてもよいアミノ基(例えばアミノ基、メチルアミノ基等の炭素数1~6のアルキルアミノ基等)、ウレイド基、置換されていてもよいアシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基等の炭素数2~7のアルカノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、置換されていてもよいトリアジニルアミノ基等(例えば(2,5-ジスルホ-1-フェニルアミノ)-4-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ基等)、置換されていてもよいアルキルスルホニルアミノ基(例えばメチルスルホニルアミノ基等の炭素数1~6のアルキルスルホニルアミノ基等)、置換されていてもよいアリールスルホニルアミノ基(例えばフェニルスルホニルアミノ基、4-メチルフェニルスルホニルアミノ基等)、ホスホノ基、スルホ基、及び置換されていてもよいスルファモイル基(例えばスルファモイル基、N,N-ビス(カルボキシメチル)スルファモイル基等)から選ばれる基であるのが好ましい。aは0~6の整数を表す。

【0019】Z<sup>1</sup>は、好ましくはカルボキシル基、置換されていてもよいカルバモイル基、スルホ基または置換されていてもよいスルファモイル基である。aは1～3が好ましく、さらに1～2が望ましい。また、一般式(2)～(4)で表されるナフチル基のうち、一般式(2)または(4)が好ましい。一般式(1)で表されるアゾ系化合物は、分子内に親水性基を少なくとも1個以上有する化合物である。かかる親水性基としては、例えばスルホ基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、ホスホノ基等が挙げられるが、これらの中でスルホ基又はカルボキシル基が好ましい。さらに好ましくは、一般式(1)で表わされるアゾ系化合物は分子内に1～3個のスルホ基又はカルボキシル基を有する化合物であるのが好ましい。

【0020】一般式(1)で表わされるアゾ系化合物の分子量としては通常180～1500であり、好ましくは200～1200であり、さらに好ましくは220～1000である。また、一般式(1)のアゾ系化合物と金属化合物からなる金属キレート化合物の最大吸収波長(λ<sub>max</sub>)(水中)は通常、480nm～600nmである。

【0021】本発明において一般式(1)で表されるアゾ系化合物とキレート化合物を形成する金属としては、例えば銀(I)、アルミニウム(III)、金(III)、セリウム(III、IV)、コバルト(II、III)、クロム(II、III)、銅(I、II)、ユウロピウム(III)、鉄(II、III)、ガリウム(III)、ゲルマニウム(IV)、インジウム(III)、ランタン(III)、マンガン(II)、ニッケル(II)、パラジウム(II)、白金(II、IV)、ロジウム(II、III)、ルテニウム(II、III、IV)、スカンジウム(III)、ケイ素(IV)、サマリウム(III)、チタン(IV)、ウラン(IV)、亜鉛(II)、ジルコニウム(IV)等が挙げられる。好ましくはニッケル(II)、コバルト(II、III)、銅(II)が挙げられる。さらに好ましくはニッケル(II)、銅(II)であり、最も好ましくはニッケル(II)である。

【0022】金属錯体の製造に用いる金属化合物としては金属塩が有利であり、金属塩の陰イオンとしてはCl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等の一価または二価の陰イオンが挙げられる。本発明で使用される色素は遊離酸型のまま使用してもよいが製造時、塩型で得られた場合はそのまま使用してもよいし、所望の塩型に変換してもよい。また酸基の一部が塩型のものであってもよく、塩型の色素と遊離酸型の色素が混在していてもよい。このような塩型の例としてNa、Li、K等のアルカリ金属の塩、アンモニウム塩又は有機アミンの塩があげられる。有機アミンの例として、低級アルキルアミン、ヒドロキシ置換低級アルキルアミン、カルボキシ置換低級アルキルアミン及び炭素数2～4のアルキレンイミン単位を2～10個有するポリアミン等があげられ

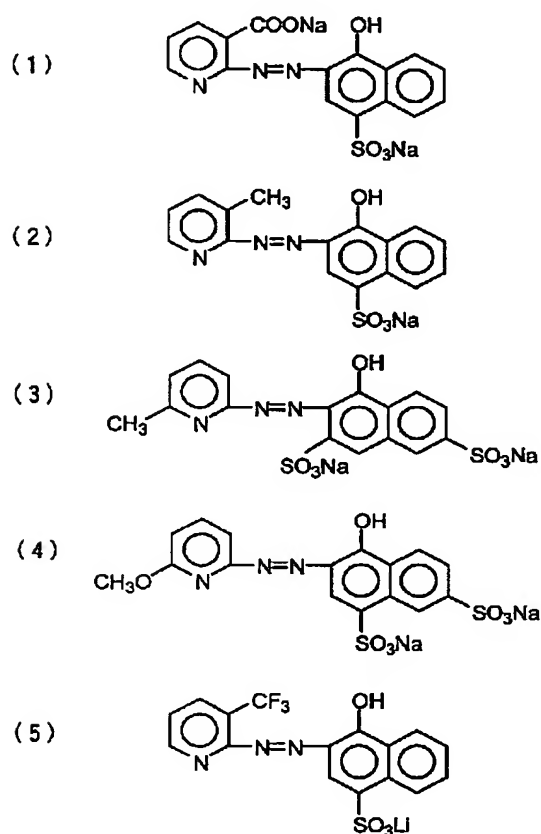
る。これらの塩型の場合、その種類は1種類に限られず複数種混在していてもよい。

【0023】また、本発明で使用する色素の構造において、その1分子中に酸基が複数個含まれる場合は、その複数の酸基は塩型あるいは酸型であり互いに異なるものであってもよい。これ等の色素の具体例としては、例えば以下の表-1No. 1からNo. 35に示す構造のアゾ系化合物と金属化合物から形成される金属キレートの色素が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0024】

【表1】

表 - 1



【0025】

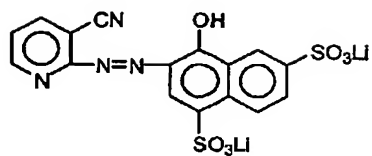
【表2】

表-1 (つづき)

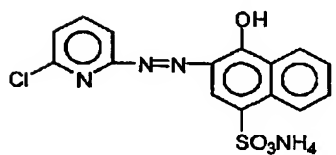
【0026】

【表3】

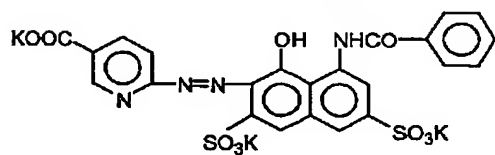
(6)



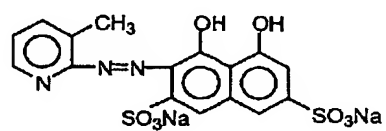
(7)



(8)



(9)



(10)

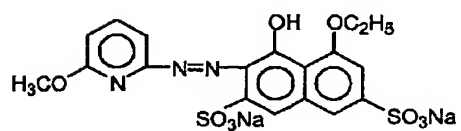
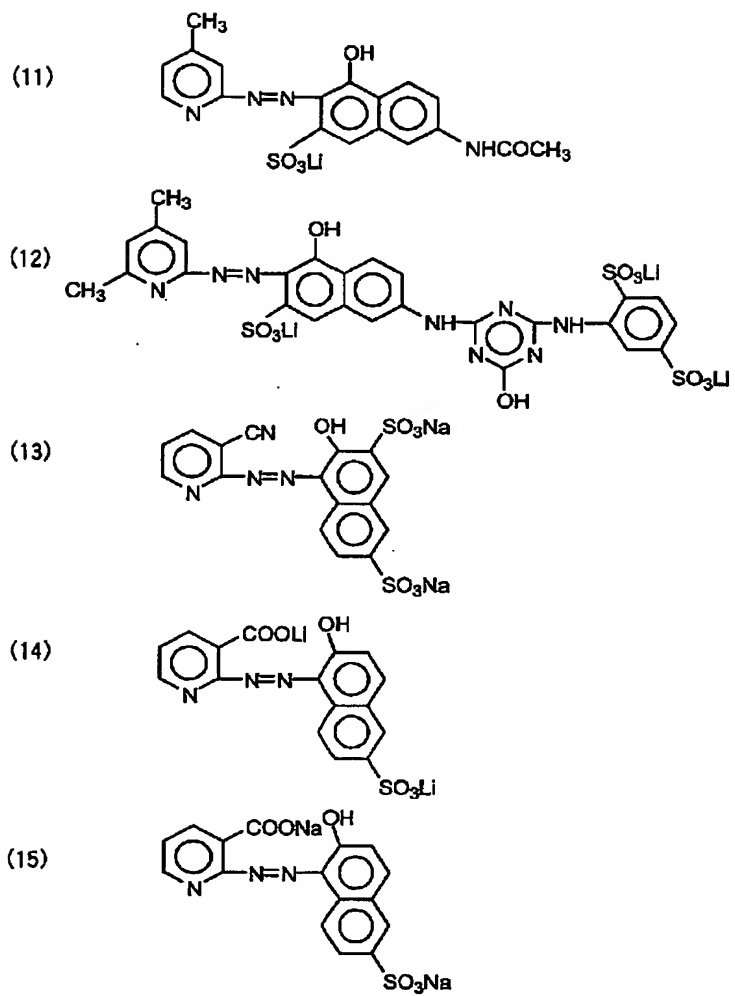


表-1 (つづき)

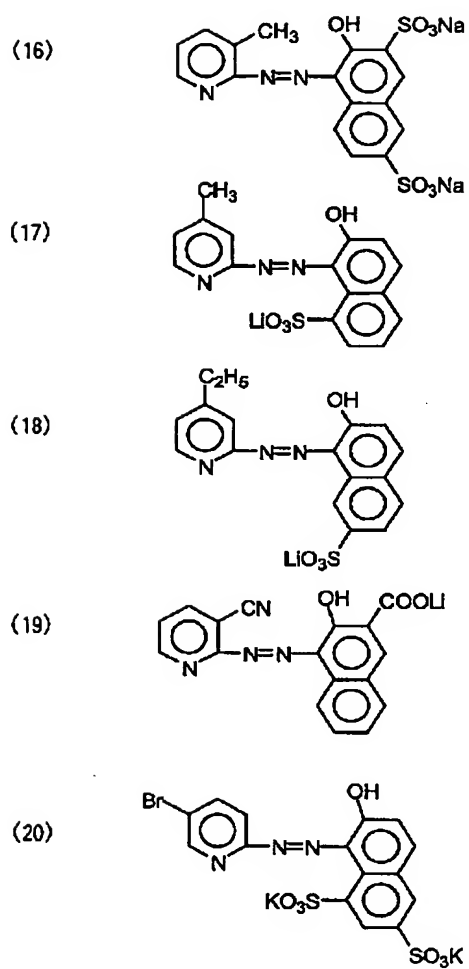


【0027】

【表4】

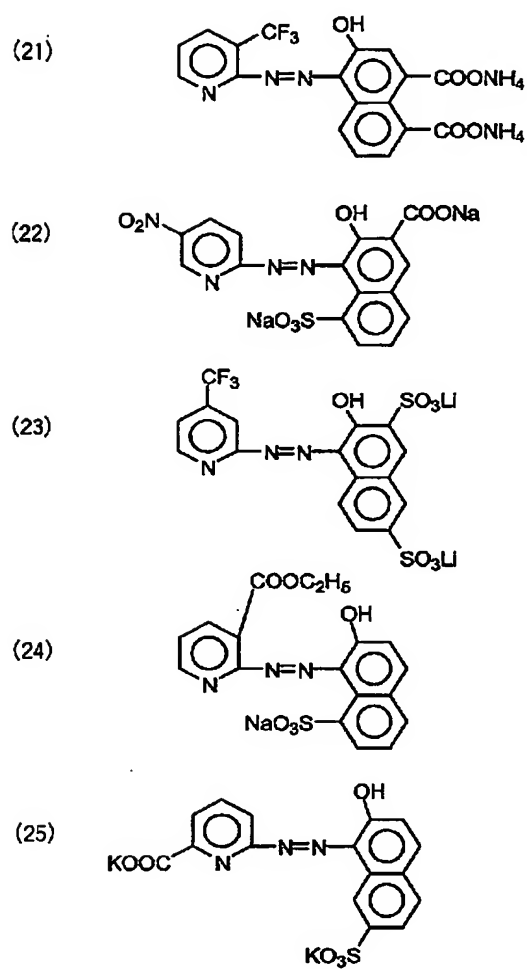


表-1 (つづき)



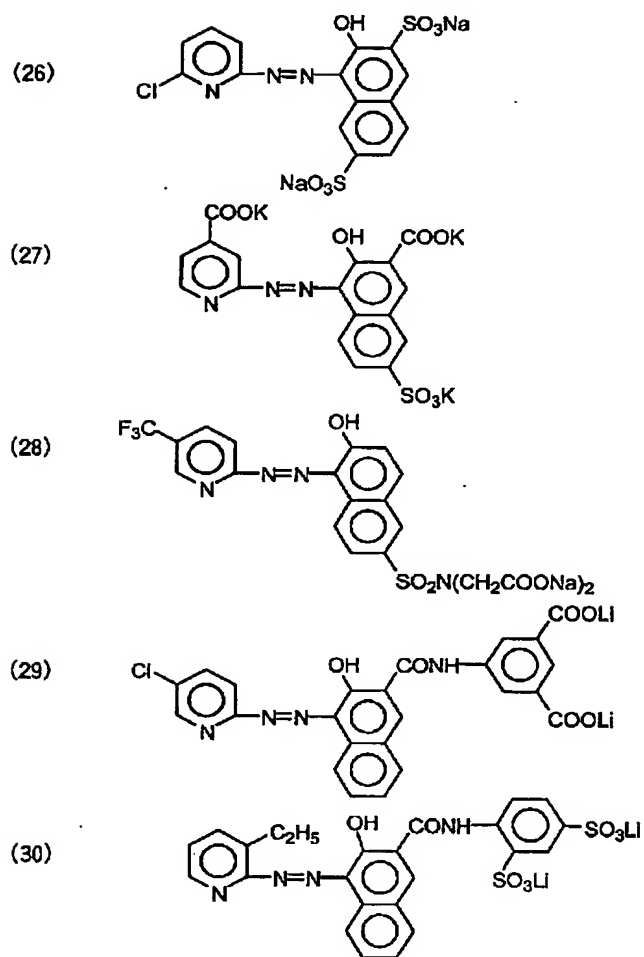
【0028】  
【表5】

表-1 (つづき)



【0029】  
【表6】

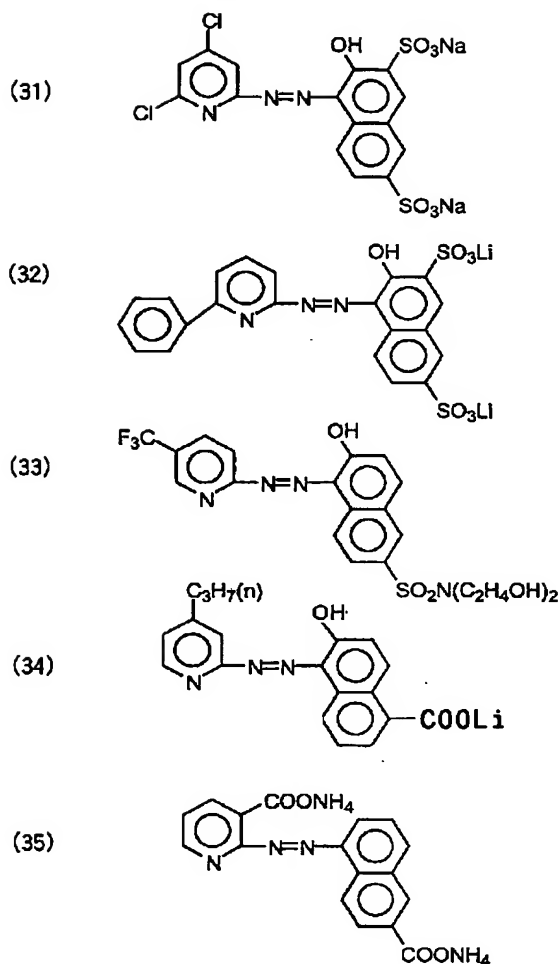
表-1 (つづき)



【0030】

【表7】

表-1 ( つづき )

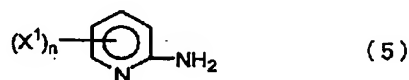


【0031】本発明の水溶性色素であるアゾ金属キレート化合物は一般式(1)で表されるアゾ系化合物と金属化合物から製造することができる。一般式(1)で表されるアゾ系化合物は、公知の方法に従って得られる。

(A法)下記式(5)で表わされる2-アミノピリジン系化合物

【0032】

【化6】



【0033】(式中、X<sup>1</sup>およびnは前記一般式(1)において定義したのと同様の意義を有する。)をジアゾ化し、下記式(6)で表わされる化合物

【0034】

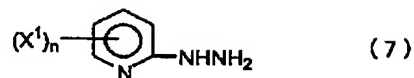
【化7】H-Ar<sup>1</sup> (6)

【0035】(式中、Ar<sup>1</sup>は前記一般式(1)において定義したのと同様の意義を有する。)とカップリングさせることにより製造することができる。

(B法)下記式(7)で表わされるヒドラジノ化合物

【0036】

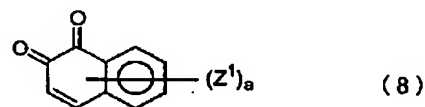
【化8】



【0037】(式中、X<sup>1</sup>およびnは前記一般式(1)において定義したのと同様の意義を有する。)を下記式(8)で表される1,2-ナフトキノン誘導体

【0038】

【化9】



【0039】(式中、Z<sup>1</sup>およびaは前記一般式(2)~(4)において定義したのと同様の意義を有する。)と縮合させる方法で得られる。一般式(1)で表されるアゾ系化合物と金属化合物の反応は通常水中でアゾ系化合物と金属化合物を混合し、行われる。金属化合物としては通常、各種金属のハロゲン化物、酢酸塩、硫酸塩等の金属塩が挙げられる。

【0040】記録液中における前記一般式(1)で表さ

れるアゾ系化合物と金属とのアゾキレート化合物である水溶性色素の含有量としては、濃色インクは記録液全量に対して合計で0.5～5重量%、特に2～4.5重量%程度が好ましい。淡色インクを使用する場合には、色素の含有量としては0.1～2重量%、好ましくは0.1～1.5重量%程度が好ましい。

【0041】また、本発明に用いられる水性媒体としては、水及び水溶性有機溶剤として、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール（重量平均分子量約190～400）、グリセリン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、チオジエタノール、ジメチルスルホキシド、エチレングリコールモノアリアルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、2-ピロリドン、スルホラン、エチルアルコール、イソプロパノール等を含有しているのが好ましい。これ等の水溶性有機溶剤は、通常記録液の全量に対して1～45重量%の範囲で使用される。一方、水は記録液の全量に対して50～95重量%の範囲で使用される。

【0042】本発明の記録液に、その全量に対して0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%の尿素、チオ尿素、ビウレット、セミカルバジドから選ばれる化合物を添加したり、又0.001～5重量%の界面活性剤を添加することによって、印字後の速乾性及び印字品位をより一層改良することができる。

【0043】

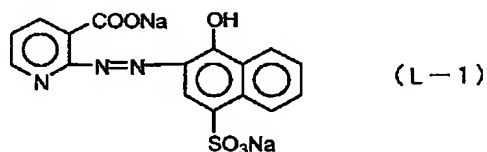
【実施例】以下、本発明を実施例に従って更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

合成例1

（アゾ系リガンド化合物の合成）1,2-ナフトキノ-4-スルホン酸ナトリウム26.0gを水500mlに溶解した。この溶液に35%塩酸249mlを添加、5～10℃に冷却した。一方で2-ヒドラジノニコチン酸15.3gを水300mlに溶解し、このものを前記の溶液に5～10℃の温度を保ちながら添加した。反応終了後、室温まで反応液を昇温、次いで常法により塩析、濾過して下記式（L1）で表わされるアゾ系化合物（表-1のNo.1の化合物）を製造した。

【0044】

【化10】



【0045】（ニッケルキレート色素の合成）構造式（L1）のアゾ色素3.0gに水100mlを加え、N

aOH水溶液でpH10.0に調整し溶解させた。塩化ニッケル（II）6水和物0.85g/水10mlの溶液を15～25℃で滴下した。反応中、NaOH水溶液でpHを9.0～10.0に調整した。塩化ナトリウム2.2gを加え固形分を濾取した。得られたウェットケーキに水100mlを加え50～55℃まで加熱して溶解させ、濾過した。

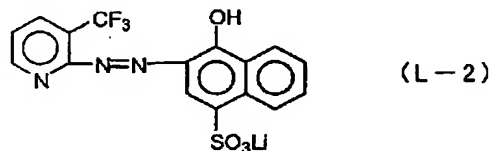
【0046】得られた濾液にイソプロピルアルコール200mlを加え、析出物を濾取、乾燥して表-1、No.1のニッケルキレート化合物3.1gを得た。得られたニッケルキレート色素の最大吸収波長（水中）は532.0nmであった。

【0047】合成例2

（アゾ系リガンド化合物の合成）1,2-ナフトキノ-4-スルホン酸ナトリウム26.0gを水500mlに溶解した。この溶液に35%塩酸249mlを添加、5～10℃に冷却した。一方で、2-ヒドラジノ-3-トリフルオロメチルピリジン17.7gを水400mlに溶解し、このものを前記の溶液に5～10℃の温度を保ちながら添加した。反応終了後、室温まで反応液を昇温、次いで塩化リチウムにより塩析、濾過して下記式（L2）で表わされるアゾ系化合物（表-1のNo.5の化合物）を製造した。

【0048】

【化11】



【0049】（ニッケルキレート色素の合成）構造式（L2）のアゾ色素3.0gに水150mlを加え、LiOH水溶液でpH10.0に調整し溶解させた。塩化ニッケル（II）6水和物0.88g/水10mlの溶液を15～25℃で滴下した。反応中、LiOH水溶液でpHを9.0～10.0に調整した。塩化ナトリウム16.0gを加え固形分を濾取した。得られたウェットケーキに水150mlを加え50～55℃まで加熱して溶解させ、濾過した。

【0050】得られた濾液にイソプロピルアルコール300mlを加え、析出物を濾取、乾燥して表-1、No.5のニッケルキレート化合物2.6gを得た。得られたニッケルキレート色素の最大吸収波長（水中）は539.0nmであった。

【0051】（銅キレート色素の合成）構造式（L2）のアゾ色素3.0gに水150mlを加え、LiOH水溶液でpH10.0に調整し、溶解させた。次に塩化銅（II）2水和物0.63g/水10mlの溶液を滴下した。反応中、LiOH水溶液でpHを9.0～10.0に調整した。塩化リチウム16gを加え、固形分を濾取

した。得られたウェットケーキを水に溶解させ、イソプロピルアルコールを加えて、析出物を濾取、乾燥して表-1、No. 5の銅キレート色素2.8gを得た。得られた銅キレート色素の最大吸収波長(水中)は551.0nmであった。

#### 【0052】実施例1

(インクの調製) ジエチレングリコール10重量部、ジエチレングリコールモノブチルエーテル3重量部、合成例1で得たニッケルキレート色素3.0重量部に水を加え、水酸化ナトリウム水溶液でpHを9に調整して全量を100重量部とした。この混合物を十分に攪拌して溶解し、孔径1μmのテフロン(登録商標)フィルターで加圧濾過した後、真空ポンプ及び超音波洗浄機で脱気処理して水系インクジェット記録液を調製した。

【0053】(印字試験) 得られた記録液を使用し、インクジェットプリンター(商品名PM-750C、セイコーエプソン社製品)を用いて、電子写真用紙(商品名4024紙、ゼロックス社製品)、スーパーファイン専用紙(商品名MJ A4 SP1、セイコーエプソン社製)、スーパーファイン専用光沢紙(商品名MJ A4 SP3、セイコーエプソン社製)、専用フォトプリント紙(商品名PMA4 SP1、セイコーエプソン社製)に各々インクジェット記録を行い、鮮明な青みのマゼンタ色印字物を得た。キセノンフェードメーター(アトラス社製)を用い、得られた4種の印字物に80時間照射したが、照射後の変退色は小さかった。また、記録液をテフロン(登録商標)製容器に密閉し、5℃及び60℃で1ヶ月間保存したが、不溶物の析出は認められなかった。

#### 【0054】実施例2

(インクの調製) ジエチレングリコール10重量部、ジエチレングリコールモノブチルエーテル3重量部、合成例2で得たニッケルキレート色素3.0重量部に水を加え、水酸化リチウム水溶液でpHを9に調整して全量を100重量部とした。この混合物を十分に攪拌して溶解し、孔径1μmのテフロン(登録商標)フィルターで加圧濾過した後、真空ポンプ及び超音波洗浄機で脱気処理して水系インクジェット記録液を調製した。

【0055】(印字試験) 得られた記録液を使用し、インクジェットプリンター(商品名PM-750C、セイコーエプソン社製品)を用いて、電子写真用紙(商品名4024紙、ゼロックス社製品)、スーパーファイン専用紙(商品名MJ A4 SP1、セイコーエプソン社製)、スーパーファイン専用光沢紙(商品名MJ A4 SP3、セイコーエプソン社製)、専用フォトプリント紙(商品名PMA4 SP1、セイコーエプソン社製)に各々インクジェット記録を行い、鮮明な青みのマゼンタ色印字物を得た。キセノンフェードメーター(アトラス社製)を用い、得られた4種の印字物に80時間照射したが、照射後の変退色は小さかった。また、記録液をテフロン(登録商標)製容器に密閉し、5℃及び60℃で1

ヶ月間保存したが、不溶物の析出は認められなかった。

#### 【0056】実施例3

(インクの調製) ジエチレングリコール10重量部、ジエチレングリコールモノブチルエーテル3重量部、合成例2で得た銅キレート色素3.0重量部に水を加え、水酸化リチウム水溶液でpHを9に調整して全量を100重量部とした。この混合物を十分に攪拌して溶解し、孔径1μmのテフロン(登録商標)フィルターで加圧濾過した後、真空ポンプ及び超音波洗浄機で脱気処理して水系インクジェット記録液を調製した。

【0057】(印字試験) 得られた記録液を使用し、インクジェットプリンター(商品名PM-750C、セイコーエプソン社製品)を用いて、電子写真用紙(商品名4024紙、ゼロックス社製品)、スーパーファイン専用紙(商品名MJ A4 SP1、セイコーエプソン社製)、スーパーファイン専用光沢紙(商品名MJ A4 SP3、セイコーエプソン社製)、専用フォトプリント紙(商品名PMA4 SP1、セイコーエプソン社製)に各々インクジェット記録を行い、鮮明な青みのマゼンタ色印字物を得た。キセノンフェードメーター(アトラス社製)を用い、得られた4種の印字物に80時間照射したが、照射後の変退色は小さかった。また、記録液をテフロン(登録商標)製容器に密閉し、5℃及び60℃で1ヶ月間保存したが、不溶物の析出は認められなかった。

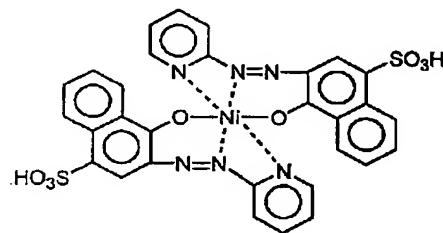
#### 【0058】比較例1

(インクの調製) 実施例1で使用したニッケルキレート色素3.0重量部の代わりに、特開平11-140367号公報に記載されている\*染料1(下記構造式)を3.0重量部使用した以外は実施例1と同様にインクを調製した。

#### 【0059】

#### 【化12】

\*染料1



【0060】(印字試験) 得られた記録液を使用し、実施例1と同様のインクジェットプリンターを用いて、同様の紙に各々インクジェット記録を行い、鮮明な青みのマゼンタ色印字物を得た。キセノンフェードメーター(アトラス社製)を用い、得られた4種の印字物に80時間照射した。照射後の変退色は実施例1~3で作成した印字物に比較して大きく、照射後の変退色が大きく耐光性が劣っていた。以上の結果を表-2に示す。

【表8】

表 - 2

| Ex.No. | 使用色素                         | 紙 種     | 色 調 | 耐光性 |
|--------|------------------------------|---------|-----|-----|
| 実施例 1  | 表-1 No.1 のニッケルキレート色素         | 4024    | ○   | ○   |
|        |                              | MJA4SP1 | ○   | ○   |
|        |                              | MJA4SP3 | ○   | ○   |
|        |                              | PMA4SP1 | ○   | ○   |
| 実施例 2  | 表-1 No.5 のニッケルキレート色素         | 4024    | ○   | ○   |
|        |                              | MJA4SP1 | ○   | ○   |
|        |                              | MJA4SP3 | ○   | ○   |
|        |                              | PMA4SP1 | ○   | ○   |
| 実施例 3  | 表-1 の No.5 の銅キレート色素          | 4024    | ○   | ○   |
|        |                              | MJA4SP1 | ○   | ○   |
|        |                              | MJA4SP3 | ○   | ○   |
|        |                              | PMA4SP1 | ○   | ○   |
| 比較例 1  | 特開平 11-140367 号<br>公報記載 資料 1 | 4024    | △   | △   |
|        |                              | MJA4SP1 | ○   | ×   |
|        |                              | MJA4SP3 | ○   | △   |
|        |                              | PMA4SP1 | ○   | △   |

○…良好    △…やや劣る    ×…不可

【0061】(考察) この結果は、本発明の金属キレート色素がピリジン環に電子吸引性の置換基を導入したことにより、又特にアゾ基の隣る位置に置換、導入したことにより、アゾ基が立体的にブロックされ、安定性が向上したためと考えられ、色調等に影響することなく、種々の紙種において耐光性を向上させることができること

を示すものである。

【0062】

【発明の効果】本発明に係る金属キレート色素を用いて調製した水系インクジェット記録液は保存安定性がよく、かつ鮮明な色調で、変退色の小さい印字物を与える。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02  
2H086 BA53 BA56  
4J039 BC06 BC12 BC20 BC40 BC50  
BC52 BC54 BC59 BC65 BC71  
BC73 BC75 BC79 CA03 EA35  
EA44 GA24